Zur Kenntnis der inneren Reibung wässriger Lösungen.

Auszug aus einer Schrift
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

bei der Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

OTTO PULVERMACHER.

Hochschulverlag Breslau

Druck: Schlesische Buchdruckerei- und Verlagsges. m. b. H. (Karl Vater & Co.)

Lebenslauf.

Ich, Otto Pulvermacher, wurde am 4. November 1884 als Sohn des Apothekenbesitzers Arnold Pulvermacher in Hohensalza geboren. Ich besuchte das Johannesgymnasium in Breslau, das ich 1902 mit dem Einjährig-Freiwilligen-Zeugnis verließ, um Apotheker zu werden. September 1905 bestand ich die pharmazeutische Vorprüfung, November 1908 die pharmazeutische Staatsprüfung. Dezember 1910 erhielt ich die Approbation als Apotheker. Juli 1913 bestand ich die beiden chemischen Verbandsprüfungen, März 1914 die Reifeprüfung am Realgymnasium in Quakenbrück. Während des Krieges stand ich im Heeresdienst. Vom W.-S. 1906/7 bis S.-S. 1908 studierte ich in Breslau, vom W.-S. 1913/1914 bis S.-S. 1914 in Göttingen und seit dem Zw.-S. 1918/19 in Breslau.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät
der Universität Breslau

Referent: Prof. Dr. W. Herz.

Rigorosum: 23. Juni 1920.

Lösungen verschiedener Konzentrationsgrade einiger Monosaccharide und Disaccharide, der optisch aktiven und der Racemform der Weinsäure und ihrer Ammoniumsalze sowie einige einfache und gemischte Salzlösungen wurden von mir bei 25° auf ihre innere Reibung, ihre Dichte und ihre Refraktion untersucht.

Für alle Zuckerlösungen konnte ich eine konstante Beziehung zwischen der Viskosität, der Refraktion und der Dichte feststellen. Diese Beziehung läßt sich durch die Formel

$$\frac{\sqrt[3]{\eta}}{d^2 \cdot n^2}$$

veranschaulichen, wenn η die auf Wasser als Einheit bezogene relative innere Reibung, d das spezifische Gewicht und n den Brechungsquotienten der Lösung bedeuten.

Die Kurven aus Normalität und Viskosität der Rechts-, Links- und racemischen Form der Weinsäure fallen innerhalb der untersuchten Konzentrationen zusammen, ebenso die des d-weinsauren und des traubensauren Ammoniums.

Die innere Reibung verdünnter Lösungen bis zu etwa $\frac{1}{1}$-Normalität läßt sich aus ihrer Konzentration außer nach der bekannten Arrhenius'schen Exponentialformel mit durchschnittlich gleicher Annäherung an den experimentell gefundenen Wert auch nach folgender Gleichung berechnen:

$$\eta_x = A \cdot x + 1,$$

wobei x die Menge des gelösten Körpers in Gewichtsaequivalenten und A eine für den gelösten Stoff charakteristische Konstante bedeuten. Ich nenne diese Gleichung die Additionsformel. Sie lässt sich auch auf Lösungen anwenden, die zwei verschiedene Stoffe enthalten, und nimmt dann folgende Gestalt an:

$$\eta_{(xy)} = A \cdot x + B \cdot y + 1$$

Ich versuchte, den Weg zur Berechnung höher konzentrierter Lösungsgemische mit Hilfe dieser Formel zu finden, indem

ich sie um ein Glied erweiterte. Bei Lösungen, die Natriumchlorid und Ammoniumsulfat in wechselnden Mengenverhältnissen enthalten, lässt sich diese Aufgabe mit Erfolg lösen, wenn der Additionsformel das Glied

$$\frac{p_x \cdot p_y}{1000}$$

hinzugefügt wird. p_x und p_y bedeuten die in Grammen ausgedrückten Mengen, die von jedem der beiden Salze in 100 ccm Lösung enthalten sind.

Die von verschiedenen Seiten bereits gefundene annähernd lineare Beziehung zwischen Fluidität uud spezifischem Volumen konnte an meinen Versuchen bestätigt werden. Neu gefunden wurde, daß die Kurve zwischen Fluidität und reziprokem Wert des Brechungsquotienten einen Verlauf zeigt, der sich im Allgemeinen einer geraden Linie in noch höherem Maße nähert. Diese Beziehung findet in der Gleichung

$$\eta = \frac{a}{\epsilon - b}$$

ihren Ausdruck, wenn ϵ den reziproken Wert des Brechungsquotienten, a und b zwei für den gelösten Körper charakteristische Konstanten bedeuten.

Die Berechnung der inneren Reibung nach der Mischungsregel liefert bei Lösungsgemischen ungenaue Resultate, dagegen läßt sich die Fluidität nach dieser Methode gut berechnen.

Die innere Reibung verdünnter Lösungen von Stoffpaaren, welche Doppelsalze bilden können, läßt sich nach der Additionsformel gut berechnen, ebenso ihre Fluidität nach der Mischungsregel. Diese Tatsache spricht nicht für die Existenz von Doppelsalzmolekeln in verdünnten Lösungen.